

絹セリシン等を活用した化合繊維複合織物の 表面改質技術の開発研究(その2)

-絹セリシンを壁材としたマイクロカプセルの開発研究-

浜 岡 容 子*
田 中 裕 美**
片 山 哲 郎***
山 崎 正 夫***

セリシンを壁材としたマイクロカプセルを調製する方法について、芯物質としてヒバ油を用いて関連する諸条件の検討を行った。その結果、実用的なマイクロカプセル化に適する条件が示唆された。更に調製方法を変化させて生成したマイクロカプセルの性状についても検討を加えた。

1 はじめに

絹セリシンには種々の有用な作用があり、マイクロカプセルの壁材としても有用であることがわかってきた。

また、青森ヒバのオガ粉などの廃材を水蒸気蒸留して得られる精油(ヒバ油)は、極めて広い抗菌スペクトルを持ち、院内感染の原因として問題になっているメチシリン耐性黄色ブドウ球菌(MRSA)に対する抗菌活性も認められている^{1),2)}。更に、ヒバ油から発散されるひばの香りは、森林浴のように心理的ストレスの緩和効果があるとされている³⁾。

そこで、本研究では芯物質としてヒバ油を用い、セリシンを壁材としたマイクロカプセルを作製することにより、ひばの香りや抗菌効果に徐放性を持たせ、繊維加工等に応用することを目的とし、その第一段階としてマイクロカプセルの調製方法についての検討を行った。

2 材料

2.1 ヒバ油

杉山木材(株)製の「青森ヒバ油」をそのまま用いた。

2.2 セリシン粉末

生糸を水でチーズ染色機を用いて120℃で精練してセリシンを抽出した⁴⁾。得られたセリシン水溶液を凍結させた後解凍し、ろ過、真空乾燥後粉碎してセリシン粉末とした。

HPLCを用いた分子量測定⁵⁾の結果、このセリシン粉末の重量平均分子量は、約160kDaであった。

2.3 機器

高速液体クロマトグラフ(HPLC)(LC-10A、島津製作所)、チーズ染色機(HUHD-250、日阪製作所)、ソフトワインダー(SSP-68SE、神津製作所)、高圧蒸気処理装置(RCS-60/10SR、日阪製作所)、凍結乾燥機(FDU-810、東京理化)、低温インキュベーター(BITEC-300、島津理器械)、マグネチックスターラー(HS-4SP、イウチ)、超音波処理装置(UP-200S、ハイドルフ社)、遠心器(H-200、国産遠心器)、試験管ミキサー(TM-351、岩城硝子)、示差走査熱量計(DSC6100、セイコー電子)

3 方法

3.1 セリシン水溶液の調製

セリシン粉末に純水を加え密閉容器中で約5分間煮沸溶解して所定濃度のセリシン水溶液を調製した。セリシン水溶液は室温に放置するとゲル化するため、使用時に調製し、約50℃に保温した溶液状態で使用した。

3.2 超音波照射法によるマイクロカプセル化

セリシン水溶液にヒバ油を加え、全量が2gとなるように調製した。これをマグネチックスターラーで攪拌しながら所定の出力で所定時間超音波照射した⁶⁾。こ

※本研究は平成14年度地域産業集積活性化事業として実施した。

* 織物課専門員 ** 織物課技師 *** 織物課主任研究員

の超音波処理は温度条件を一定にするために、35℃のインキュベータ内で行った。得られた乳化懸濁物を5000rpmで2分間遠心した。

4 結果と考察

マイクロカプセルの生成は、生成時の諸条件によって大きく影響され、各種条件の重複する環境中で生成する。

そこで実用的なマイクロカプセル化の最適条件を見出すために、マイクロカプセル生成に関係すると考えられる諸条件を変化させ、生成したマイクロカプセルの性状について、目視、顕微鏡観察等で調べた。

研究を進める中で、環境温度によってマイクロカプセルの生成状態が大きく変化することがわかった。これは、セリシンのゲル化速度が環境温度によって変化することと関係していると推測される。

そこで、超音波処理装置を35℃のインキュベータ内に設置し、室温での操作をできる限り手早く行うことにより、環境温度による影響を最小限にとどめて以下の実験を行った。

4.1 攪拌速度

セリシン水溶液にヒバ油を加えると二層に分離する。マイクロカプセル化するには、これを混合・乳化させることが必要となる。

そこで、1.5%セリシン水溶液1.6gにヒバ油0.4g(セリシンに対し16.7重量倍)を加え、マグネチックスターラーの回転数を500rpm、1000rpm、1400rpm(最高)に変化させ、更に試験管ミキサーを用いて2400rpmの高速にして5分間攪拌した。



写真1 攪拌速度(回転数)

遠心分離後のヒバ油・セリシン混合系を写真1に示す。マグネチックスターラーを用いて500rpmで攪拌しても2液は混合せず、セリシン水溶液が下層、ヒバ油が上層に分離したままの状態である。スターラーの回転数を最大にしても混合・乳化は不十分であった。スターラーの回転速度を速くすると、ヒバ油とセリシン水溶液の中間に泡状の層が形成されてくるが、粒子は大粒でマイクロカプセル化には至っていない。

一方、試験管ミキサーを用いて高速攪拌を行うと、二層は乳化混合し、遠心分離後には白色のマイクロカプセル層が分離形成された。

この実験結果から、ミキサーにより高速攪拌した場合には、超音波照射をしなくてもマイクロカプセルが生成することがわかった。

このように、攪拌(回転)速度はマイクロカプセルの生成に大きく影響を与え、高速で回転するほど粒子が小さくなることが顕微鏡観察によってわかった。

4.2 超音波処理条件

次に4.1と同じ試料を用い、攪拌速度(スターラーの回転数)を1400rpmに設定して攪拌開始の約30秒後に超音波処理を行った。

超音波処理装置の出力を最低(92W/cm²)に設定して、パルス0.1(1秒間に1/10秒発振して9/10は発振しない)で1秒、10秒、60秒間の超音波処理を行った。又同出力で、パルス1(連続発振)で2分間の超音波処理を行った。



写真2-1 超音波処理条件

遠心分離後のヒバ油・セリシン混合系を写真2-1に示す。92W/cm²で0.1秒照射した瞬間に混合液は白濁し、マイクロカプセルが生成した。パルス0.1

秒で 60 秒間超音波照射すると、かなりしっかりした白色のマイクロカプセル層が形成された。

一方、連続発振で2分間処理した場合には、混合液は発熱し、遠心しても分離が不十分な状態になった。これは、一旦生成したマイクロカプセルが、生成後も攪拌しつつ超音波処理を続けたことにより、一部皮膜の破壊がおこり、更に液温の上昇によって、いったんゲル化(分子間結合)したセリシンが再溶解したためではないかと考えられる。

次に超音波処理時間をパルス0.1で60秒間とし、出力を $92\text{W}/\text{cm}^2$ (出力目盛 20%) $\sim 460\text{W}/\text{cm}^2$ (出力目盛 100%)に変化させて同様の実験を行った。



写真2-2 超音波処理条件

遠心分離後のヒバ油・セリシン混合系を写真2-2に示す。いずれの場合もマイクロカプセルは生成するが、顕微鏡観察の結果、 $184\text{W}/\text{cm}^2 \sim 276\text{W}/\text{cm}^2$ の試料で $92\text{W}/\text{cm}^2$ の場合よりも強固なマイクロカプセルが生成した。出力がそれ以上になると粒子は小さくなるが、カプセル皮膜の破壊が起こり、つぶれやすいものとなった。

これらの実験結果から、本実験条件における超音波処理の最適条件は、出力密度約 $200\text{W}/\text{cm}^2$ 程度、処理時間パルス0.1で60秒間程度であることがわかった。

4. 3 ヒバ油の混合割合

超音波処理条件を、出力密度 $200\text{W}/\text{cm}^2$ 、処理時間パルス0.1 $\times$ 60秒間に設定し、1.5%セリシン水溶液とヒバ油の混合割合を変化させてマイクロカプセル化を行った。

混合液全量2gに占めるヒバ油の重量割合(ヒバ油混合率)を10% $\sim$ 90%に変化させてマイクロカプセル化を行った。遠心分離後のヒバ油・セリシン混合系を写真3に示す。



写真3 ヒバ油の混合率

ヒバ油の混合率が50%以上になると、最上層にヒバ油が分離した状態となり、顕微鏡観察ではヒバ油中にセリシンの塊(W/O型)も認められた。ヒバ油の混合率が10%以下になると、遠心分離により得られるマイクロカプセル層も薄くなり、収量が低下する。

この実験結果から、本実験条件におけるヒバ油の混合率は、20 $\sim$ 30%(セリシンに対し、16.7 $\sim$ 30重量倍)程度が適していることがわかった。

4. 4 セリシン濃度

セリシン濃度を0.5% $\sim$ 2%に変化させてマイクロカプセル化を行った。超音波処理条件は、出力密度 $200\text{W}/\text{cm}^2$ 、処理時間パルス0.1 $\times$ 60秒間に設定し、ヒバ油の混合率を25%とした。遠心分離後のヒバ油・セリシン混合系を写真4に示す。

セリシン濃度が0.5%の場合は、生成したマイクロカプセルが弱いものとなった。セリシン濃度が低い場合はゲル化しにくく、皮膜形成(分子間結合)能力も弱いためと考えられる。

この実験結果から、本実験条件においては、セリシン濃度が高くなるほど強固なマイクロカプセルが生成することがわかった。実用的には、セリシン濃度は約1%以上であることが望ましいと考えられる。



写真4 セリシン濃度

4. 5 セリシン分子量

生糸約 10g を浴比 1:20 の水で高圧蒸気処理装置を用いて精練条件を変えて精練することにより、種々の分子量のセリシンを抽出した。得られたセリシン水溶液を約 4 日間凍結乾燥して種々の分子量のセリシン粉末を得た。(表 1)

表1 精練条件とセリシン分子量

精 練 条 件 温 度 (℃)	時 間 (分)	練減率 (%)	セリシンの 平均分子量 (kDa)
120	20	15	326
120	30	19	273
120	60	22	138
120	90	22	83
130	60	22	62

高分子量セリシンを完全に溶解させるために、セリシン水溶液の濃度を 1%とし、煮沸溶解時間を 10 分間とした。1%セリシン水溶液 1.5g にヒバ油 0.5g(セリシンに対し、33.3 重量倍)を加え、超音波照射によるマイクロカプセル化を行った。超音波処理は、出力密度 200W/cm²、処理時間パルス 0.1 で 60 秒間の他に、低出力の 92W/cm²、処理時間パルス 0.1 で 10 秒間の処理も行った。

低出力(92W/cm²)で超音波処理した場合の遠心分離後のヒバ油・セリシン混合系を写真 5 に示す。

この結果から、セリシンの分子量が高い場合は、超音波照射が弱くてもマイクロカプセルは容易に生成し、分子量が低くなると、弱い超音波照射ではマイクロカプセルは生成しにくくなることがわかった。



写真5 セリシン分子量

平均分子量 326kDa のセリシンを用いて調製した含ヒバ油セリシンマイクロカプセルの顕微鏡写真を写真 6-1 に示す。水を滴下してから 5 分後には写真 6-2 のように変化した。この結果から、高分子量セリシンを用いた場合は、粒子径が大小さまざまな粒子となり、大きな粒子は弱くてつぶれやすいことがわかった。

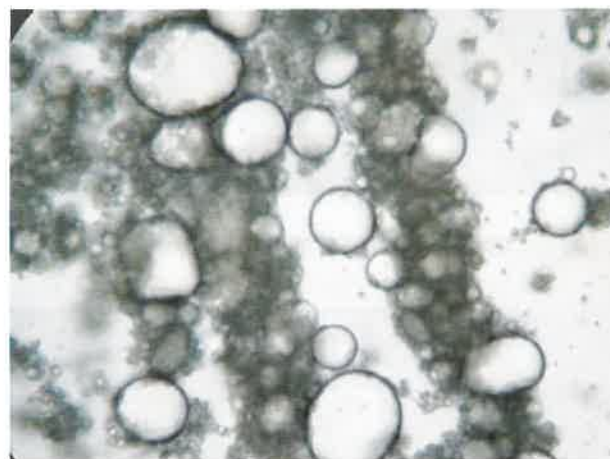


写真6-1 マイクロカプセルの顕微鏡写真

高分子量セリシンはゲル化しやすいため、ヒバ油を加えて攪拌を開始した直後からマイクロカプセル化が始まり、その粒径は乳化の段階でできたエマルジョンの粒径を反映するものとなることが多い⁷⁾ため、大小さまざまな粒子ができるのではないかと考えられる。しかし粒径が大きすぎると、生成したマイクロカプセルは弱くてつぶれやすいものとなる。

従って、マイクロカプセル化に用いるセリシンの分子量は、実用的には、10 数万程度が扱いやすくて適しているのではないかと考えられる。

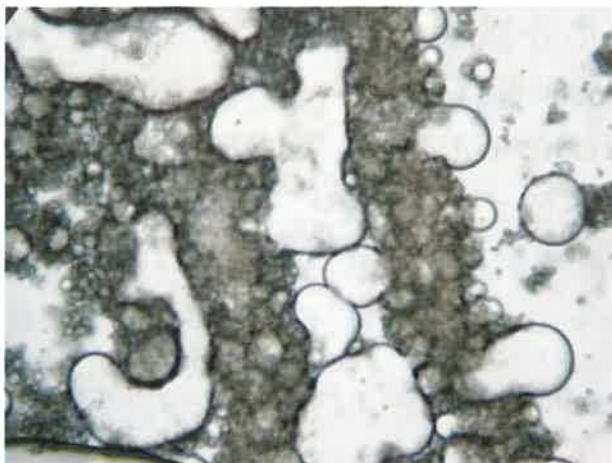


写真6-2 マイクロカプセルの顕微鏡写真

5 まとめ

セリシンを壁材としたマイクロカプセルの調製方法について検討したところ、次のことが分かった。

- (1) マイクロカプセルの生成は、環境温度に大きく影響される。
- (2) 攪拌速度を高速にすると、粒子は小さくなり、超音波照射をしなくてもマイクロカプセルは生成する。
- (3) 超音波処理は、出力密度 $200\text{W}/\text{cm}^2$ 、処理時間パルス 0.1 で 60 秒間程度が適している。
- (4) ヒバ油の混合率は、20～30%程度が適している。
- (5) セリシンの分子量は高いほど容易にカプセル化するが、実用的には 10 数万程度が適している。

本研究において適切な御指導をいただいた大阪市立大学大学院教授 山内清先生に深く感謝します。

6 参考文献

- 1) 岡部敏弘ら:木材学会誌,40(11),1233-1238 (1995)
- 2) 斉藤幸司ら;木材学会誌,43(10),882-891 (1997)
- 3) 岡部敏弘ら:木材学会誌,38(12),1105-1110 (1992)
- 4) 片山哲郎ら:京都府織物指導所研究報告,33, 16(1999)
- 5) 浜岡容子ら:平成8年度技術開発研究補助事業 成果普及講習会用テキスト,Ⅲ(1997)
- 6) 山内清:高分子,50(4),240-243(2001)
- 7) 近藤保,小石真純:「マイクロカプセル」,76(三共出版、1987)